This Page Is Inserted by IFW Operations and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representation of The original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents will not correct images, please do not report the images to the Image Problem Mailbox.

⑲ 日本園特許庁(JP)

① 特許出願公開

四公開特許公報(A) 昭61 - 149453

@Int.Cl.4

識別記号

庁内整理番号

❷公開 昭和61年(1986)7月8日

C 22 C C 30 B H 01 L 28/00 29/52

6411-4K 6542-4G 6428-5F

審査請求 未請求 発明の数 3 (全9頁)

❷発明の名称

熱電合金ならびにこれを用いた熱電半導体材料および熱電装置

②特. 願 昭60-276672

❷出 願 昭60(1985)12月9日

優先権主張

ᡚ1984年12月8日録イギリス(GB)ᡚ8431071

個発明者

の出願人

ウィリアム ダンカン

イギリス国 スコツトランド ジー41 5アール・エヌ

アイトーンロード 18

砂発 明 者 アーサー ジエイ バ イギリス国 スコツトランド ジー62 6ィー・ィー グ

ラスゴウ ミルンゲビエ オーヘンクルイーブ 5

ザ ユニバーシティ

イギリス国 スコツトランド ジー12 8キユー・キュー

グラスゴウ ザ ユニバーシティ (番地なし)

ニバーシティ オブ

グラスゴウ

砂代 理 人

弁理士 芦田 直衛

コート オブ ザ ユ

外1名

1. 発明の名称

熱電合金ならびにこれを用いた熱電半導体材 料および無電装置

2、特許請求の範囲

- 原子百分本で5~95%のシリコンと、95~5% のゲルマニウムと、 0.01 ~ 0.2%の鉛と、0~ 0.2%のスズとから構成されていることを特徴と する熱電合金。
- 2 シリコンが50~95%、ゲルマニウムが5~50%、 鉛が 0.01 ~ 0.2%である特許請求の範囲第1項 記載の熱電合金。
- 3 シリコンが50~95%、ゲルマニウムが5~50%、 始が 0.03 ~ 0.1%である特許額求の範囲第1項 記載の熱盤合金。
- 4 鉛が 0.03 ~ 0.1%である特許額求の範題第 1 項記載の熱電合金。
- 5. シリコンが50~95%、ゲルマニウムが5~50%、 粕が 0.01 ~ 0.2%、スズが 0.~ 0.05 %である 特許請求の範囲第1項記載の無電合金。

- 6 鉛が 0.03 ~ 0.1%である特許錯求の範囲第5 項記載の熟電合金。
- 7 シリコンおよびゲルマニウムを主成分とする無 電合金と、前記熟電合金1cm³ 当り原子数 10¹⁸ ~ 10²⁰ 個の 職 庇 を 有 する D 型 ま た は N 型 い ず れ か のドープ剤とから構成されていることを特徴とす る無理半導体材料。
- 前記ドープ剤は前記無電合金1 cm3 当り原子 取 10¹⁹~ 10²⁰個の機度を有している特許請求の範 囲第7項記載の懸雲半進仏が起。
- 前紀ドープ剤は周期要の第3族の元素から選ば れたり型物質である特許請求の範囲第7項または 第8項記載の熱電半導体材料。
- 10 前記ドープ剤は周期表の第5族の元素から選ば れた「型物質である特許請求の範囲第7項または 第8項記載の熱電半導体材料。
- 11 前記無電合金は原子百分率で50~95%のシリコ ンと、5~50%のケルマニウムと、 0.03 ~ 0.1 %の釣と、0~ 0.05 %のスズとから構成され、 前紀ドープ削は前記幾電合金1cm³ 当り原子数

- 10¹⁹~10²⁰個の製度を有する D 型または N 型いずれかの物質である特許請求の範囲第 7 項記収の無奈半機体材料。
- 12 シリコンおよびゲルマニウムを主成分とする熱 質がドープされた少なくとも 1 つの D 型半導体 (26)と、シリコンおよびゲルマニウムを主成分す る 熱 電 合 金 1 c m ³ 当 り 原 子 数 10 ¹⁸~ 10 ²⁰ 個 の n 型物質がドープされた少なくとも1つの「型半導 休 (24)とを 具え、 前記 p 型半導体 (26)の 一端と前 記 n 型半導体 (24)の一端とは電気的に結合されて、 第 1 接点部材 (38)を有しかつ 熱額 (14)に近接して 配置可能のpin結合を形成し、前記p型半導体 (26)の他増と前記n型半導体(24)の他端とはそれ ぞれ接点 (18、20) を介して負荷(22)に接続可能 となっていて、前記D-N結合に適用される熱工 ネルギーに応じて前記接点(18、20)間に接続さ れた前記負荷(22)に電力が得られるようになって いることを特徴とする無電装置。

記載の熱電装置。

- 15 前記 p ー n 結合 (39)は複数個級けられ、膀接した p 型半導体と n 型半導体とうしは電気的に直列に接続され、かつ物理的に並列に配置されていて、p 型半導体と n 型半導体とのそれぞれ間隔を隔てた他機関に電力が得られるようになっている特許 請求の範囲第 14項配数の熱電装置。
- 16 熱エネルギー線と前記熱電装置 (10)とを具えていて、前記熱エネルギー線 (14)からの熱エネルギーが前記熱電装置 (10)に適用されると前記接点 (18、20)間に電力が発生するようになっている特許済水の範囲第12項記載の熱電エネルギー変換
- 17 前記熱線は燃焼用燃料ガスである特許請求の範囲第16項記載の熱電装置。
- 18 燃焼用燃料ガスとしての除エネルギー製(14)と 前記熱電装置(10)とを見えていて、前記燃焼用燃料ガスが前記熱電装置(10)に熱エネルギーを適用 すると、前記熱エネルギーが前配接点(18、20) 間に接続された負荷(22)に得られる電力に変換さ

- 13 前記 p n 結合 (39) は複数個級けられ、関接した p 型半導体 と n 型半導体 どうしは電気的に直列 に接続され、かつ 物理的に並列に配置されていて、 p 型半導体 と n 型半導体 とのそれぞれ間隔を稱てた 色質間に電力が得られるようになっている特許 第次の範囲第12項記載の熱電装置。

れるようになっている特許請求の範囲第 15項配収 の急電エネルギー変換装置。

- 19 前記pーn結合をあらかじめ決められた温度に加熱し、前記熱電装置の接点を負荷を介して結合する特許路求の範囲第13項または第15項記載の熱電装置を使って熱エネルギーを電気エネルギーに変換する方法。
- 20 前記あらかじめ決められた温度は最高 1000℃である特許請求の範囲第 19項記載の方法。
- 3. 発明の詳細な説明

「産業上の利用分野」

この発明は合金とくに熱電合金と、これを用いた熱電半導体材料および熱電装置に関するものである。

【従来の技術】

一般に、適当な電圧が適用されたとき競を発生または吸収するか、あるいは加熱されたとき電気を発生する機能特性を有する合金は既知である。 この種の熱電合金としては、出力電力が大きく、 かつ競伝導率が小さいことが必要不可欠である。

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、従来の熟留合金は親して非常に高価なものであった。そのため多くの用途において不経済なものである。また従来の熱電合金は、電気発生効率の服界を決める動作温度の最高値が比較的低い。そのためピスマスーテルル合金のような熱電合金は 200℃以上で製御を受け、また発生銀力1ワット当り 100英ポンド単位の資金をあ

分率で 5 ~ 95 % のシリコンと、 95~ 5 % のゲルマニウムと、 0.01 ~ 0.2% の鉛と、 0~ 0.2% の スズとから確成された無難合金にある。

この発明の好ましい合金は下記の租成を有している。

- (1) 原子百分本で 50~95% のシリコンと、 5 ~ 50% のゲルマニウムと、 0.01 ~ 0.2% の鉛。
- ②原子百分率で50~95%のシリコンと、5~50% のゲルマニウムと、 0.01 ~ 0.1%の鉛。
- (3) 原子百分字で 50~95 % のシリコンと、 5 ~ 50 % のゲルマニウムと、 0.01 ~ 0.2 % の船と、 0 ~ 0.2 % のおと、 0
- (4) 原子百分率で 50~ 95%の シリコンと、 5~ 50% のゲルマニウムと、 0.03~ 0.1%の鉛と、 0 ~ 0.05 %のスズ。

望ましくは、この発明の合金は以下に述べるドーピングを行う前において、実質的に結幹であって、不要な不能物の含有量は重量で 1 / 10 4 以下、さらに覚ましくは 1 / 10 6 以下である。

上記の合会は、無電半導体材料を作るために適

長とする.

この発明は上記従来のもののもつ問題点を解決することを目的とするものである。

[問題点を解決するための手段]

この発明は上記目的を達成するため、シリコンおよびゲルマニウムの合金に少量のスズまたは鉛を加えたものである。加えられるスズまたは鉛の量は1%以下であり、これを加えた結果合金が高い効率と低い報動コストを有するように変加比率を選定する。

したがって、この発明の1つの特徴は、原子百

当なドープ剤をドーピングすることができる。そのためこの発明はまた、この発明の合金に効果的な量の適当なドープ剤を含ませた半導体材料に及

したがって、この発明の他の特徴は、原子百分率で5~95%のシリコンと、95~5%のゲルマニウムと、 0.01~ 0.2%の船と、0~ 0.2%のスズとからなる合金と、前配合金1 c m 3 当り原子数10¹⁸~10²⁰個の範囲の濃度を有するドープ発とから構成された熱電半導体材料にある。

ドープ刺としては、最期表の第3族に属する水ウ素、ガリウム等の元素と、周期表の第5族に属するリン、ヒ素等の元素が含まれる。ドープ剤の 酸度は、ドーピングされる合金1 c m 3 当り原子 数10¹⁸~10²⁰個の範囲が一般に適当である。

この発明による半毎体材料は一般に、改良された熟電効率を有し、また従来の熱電合金に比べて 製造コストおよび稼動コストがより経済的である。

この発明による半導体材料は、たとえば触媒または非触媒燃料ガスパーナ等の種々の無額と、熱

特開昭61-149453 (4)

発生用および熱吸収用の両部材を含むヒートボンプとを具えた電気発生器を含む各種の熱電装置に使用することができる。さらにこの発明の半導体材料を使用することによって、熱電式の太陽熱タイルおよびヒートシンクが新たに実用化される。

好ましくは複数個のD-n結合が設けられ、各 D型半導体とn型半導体とは電気的に直列に接続され、かつ物理的に並列に配置されて、対をなす D型半導体とn型半導体との間に電力が生じるようになっている。

この発明のさらに他の特徴は、幾エネルギー家とこの発明による熱電装置とを具え、前記熱エネルギーが前記熱電装置に窓内されると前記接点間に窓力が発生するようになった、終エネルギーから電力を発生するための熱電エネルギー変換装置にある。

この発明のさらに他の特徴は、前記Pー N 結合をあらかじめ決められた温度に加熱し、熱電装置の接点を負荷を介して結合する、この発明による熱電装置を使って熱エネルギーを電気エネルギーに変化する方法にある。

適用される熱エネルギーは最高1000℃の温度で ある。

以下、図面を参照してこの発明を詳細に説明する。

な上級助作温度が約 200℃であるのに対して、、700~ 800℃またはときには1000℃の上級助作温度をはよりでは1000℃の上級助性をはいる。その結果、熱電セルの高速を使用である。を使用ない。 20 数数を使った電気発生剤の発電をもたり、では発生剤の発音を表現の発音を表現の発音を表現して、変発性の発音を吸収または発生する、熱電機関に及ぶ。

第1週には、たとえばプロパンのような意気用 鑑料ガスの炎等の無額14を介して熱が適用される ホットエンド 12を存する 熱電 セル 18が示されてい る。 熱管セル 10 はまた、 負荷 22 が 結合可能の 貿気 出力用接点18、20を異えたコールドエンド18を有 している。 熱電セル10は、電気的に直列に接続さ れ、かつ物理的に並列にしかも互いに間隔を痛て て配置されたn型半導体24、28およびp型半導体 26、30を典えている。半導体24、26のホットエン ド34および半導体28、30のホットエンド36は、熱 抵抗がありかつ電気抵抗が小さい事体38によって それぞれ結合され、海休38としては絹または適宜 の低抵抗物質であってニッケル等の高い温度で使 用可能のものを使うことができる。 N 型半導体 24 および p 型 半 思 体 30は コールドエンド 40を 有 し て いて、その最外側の塩部42、44は電気出力用の接 点18、20に接続されている。

これらのコールドエンド 40において、隣接した D型半導体 26と n 型半導体 28とは銅製の導体 46によって結合されている。 一対の n 型半導体および p 型半導体を具えた 図示の装置の作物時には、無徴セル 10のホットエンド 12が約 600でに加熱される一方、コールドエンド 16は周囲過度また は周囲温度よりわずかに 高い約 27でに保たれ、その結果一対の p - n 結合当り0.3ポルトで 3 ワットの出力観力が得られる。

第 2 凶には、 第 1 図の D 型半導体と n 型半導体と n 型半導体と n 型半導体と n 型半導体 を n 型 性 B 散 図 図 異 え た 商 祭 用 の 熱 図 口 の が 示 さ れ て い て 、 第 1 図 と 図 様 の 部 分 に は 図 半導体 お よ び n 型 半導体 お よ び n 型 半導体 お よ び n 型 単 導体 お よ び n 型 単 導体 お よ び n 型 体 な は む こ と が で き る 。 熱 顧 14 は す べ て の 導体 38 を 如 熱 し 、 電力 は 図 示 の 接 点 18、 20か ら 、 ま た は 網 製 の 導体 46に 沿った 適宜 の 位置で 取 出 す こ と が で きる

第3 図には、シリコンおよびゲルマニウムが 50:50の合金における約の製度と熱伝導率との関係が示されている。図中、曲線 A は鉛だけが合金に含まれたものであり、曲線 B は鉛の他に原子百分率で 0.03 %のスズが合金に含まれたものである。

第5図には、P型半導体およびn型半導体における合金の組成とホール移動度との関係が示して型係が示して型を動度に整理のあることが理解にないの理をもにシリコンの組成比がもないのであるにはかりの組成比が増大したときも移動度は増大することが理解される。に直接関係することから重要なことである。

σ_n を n 型の導電率とすると

$$\sigma_n = n e \mu_n$$

ここでμηは電子の移動度

σ_DをD型の導電率とすると

$$\sigma_{\mathbf{p}} = \mathbf{n} \in \mu_{\mathbf{p}}$$

ここでμρは正孔の移動度

したがって、合金の組成は高いゼーベック係数を与える高い導電率に選定することができる。また写式(1)、(2)から、電子および正孔の器度が増大するにつれて電子および正孔の移動度は減少する

曲線 A から明らかなように、約の譲度が約 0.057 %に達するまでは鉛の譲度の増大にしたがって無伝導率が減少し、その領は鉛の譲度の環境の現分には表がって無伝導率はわずかに増大する。曲線 B は最 の最 小値を示し、また曲線 A と曲線 B とを観りなると、船だけの場合に比べて船とスズとを観察すると、船だけの場合に比べて船とスズとを観察される。

第4回には、節の製度が第3 図で得られた
0.057%のときの合金の組成と無伝導率と高端のときの合金の組成と無伝導率と高端では、1111)結合の大きれている。図中を使用したときのに成られたのでは、合金を使用したときのものであり、出版のでは、のの組織を表示した。これらの曲線から明らかな事になったのでは、りいるのでは、りには、1200では、12

ことが明らかである。

第6 國には、 p 型半導体および n 型半導体におけるシリコンの原子百分率と出力電力との関係が示されていて、出力電力は S * σ で決定され、ここで S はゼーベック係数、 σ は 液管 率 で ある。

この図から、シリコンが50%以下であるとわ70%以下であるとわ70%以下であるとおれて電力に増大し、また物での光度であるとが明からである。したがかって、大電力用としてシリコンの値度がが更いたがからとが明まれた。しかし、第4関のグランからシリコのでは、から、シリコンの機度は大きい方が好ましたが現象される。

第7 個には、シリコンおよびゲルマニウムが50:50のp型合金における抵抗率とS² / pであらわされた出力電力との関係が示されている。抵抗率が単大するにつれて電力は減少するから、熱電材料からの出力電力をできるだけ大きくするため

特開昭61~149453 (6)

2 ~ 2.5 mΩ · cm以下の抵抗率を使用することが 50 ± 1. b) -

上述した熟電セルの「型半導体および」型半導

体の実施例を下記に示す。

【実施例I(p型)】

シリコン20gと、ゲルマニウム22gと、約 1.2 gと、ホウ素 7 mgとを風鉛のるつぼに入れ、これら混合物の融点 1500でよりわずかに高い温度まで加熱し、この温度を 2 時間以上保持した。できあがった溶験物をほぼ毎分 2 での一定割合で冷却させた。

できあがった関体のインゴットは、上述の無電 セルに使用するため個々のエレメントとなるよう に通常の方法によって戦機加工した。

の部分が形成されるまで被相中に残留され、その 機製験かれる。

実際の設量百分率は固相の合金のサンプルから 割定することができ、個析係数が約 0.05 の船の 量は固相において原子百分率で 0.03 %の実際の 船を生じさせる。

得られた半導体材料の特性は下記のとおりである。

抵抗率:ρ = 2.4 mΩ · cm

密度:D-3.3g·cm⁻³

. 熱伝導率:K = 0.024ワット(cmで)⁻¹

ゼーベック係数: S = 0.22mVで⁻¹

【実施例II(n型)】

シリコン28gと、ゲルマニウム31gと、鉛 1.8 g とを大きな製船のるつぼに入れ、これら租合物の融点1500でまで誘導炉で加熱した。これと向時にリン100mg を小さな風船のるつぼに入れてこれを前記大きなるつぼの底部付近に配置し、リンの数気が溶融合金の上方へ立昇るようにした。効の記載合物を 150分間前記過度に保持した。残ったリ ンの 弦気はその 後排気し、 できあがった 混合物を 毎分 2 での一定割合で冷却させた。

上記の量の鉛の正常な重量百分率は 0.87 %であるが、偏析低数を使用することによって実際の電量百分率は 0.044%となる。

得られたドープ終みの合金のインゴットは、上述の鉄電セル用のn型エレメントとなるように適常の方法によって機械加工した。

得られた半導体材料は下記の特性を有している。

熟伝事事:K = 0.022ワット(cmで)⁻¹

ゼーベック係数:S = 0.28mVで⁻¹

低抗率: p = 2.4 mQ · cm

【実施例取(p型)】

ゲルマニウム 75g と、シリコン 6 g と、鉛 2.5 g とを実施例 II で述べたようにして 総合した。これと同時にホウ素 6 mgを加えて実施例 II と同様の手順にしたがって処理した。 符られた半導体材料は下記の特性を有している。

熱伝導率: K → 0.035ワット (caで) ⁻¹ ゼーベック係数: S ・・ 0.3 aV で ⁻¹

10… 熱電セル、12、34、36… ホットエンド、
14… 熱 痰、16、40… コールドエンド、18、20… 接 点、22… 負荷、24、28… n 型半導体、26、30… p 型半導体、38、46… 導体、39… p — n 結合、42、 抵抗率:ρ= 2.5 mΩ·cm

正孔移助度: 150~200 cm²/V・秒

[実施例]V(n型)]

実施例目で与えられた割合のシリコンとゲルマニウムと鉛とを前述と同様にして混合し、 0.50のに素を加えて実施例目、質で述べた手順にしたがって処理した。最終的な顧子報量百分率は緩略を前述したのと同様に倡析係数に依存することが理解される。得られた半導体材料は下記の特性を有している。

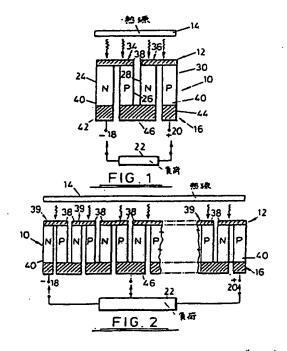
熱伝導率: K = 0.035ワット (cmで)⁻¹ ゼーベック係数: S = 0.35 mV ℃⁻¹

抵抗率: ρ = 2.5 mΩ·cm

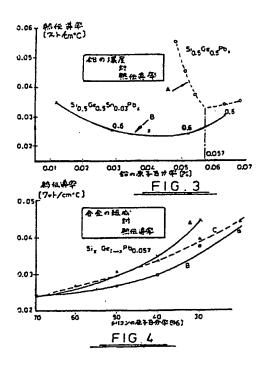
電子移動度: 200~250 cm² / V·秒

4. 関面の簡単な説明

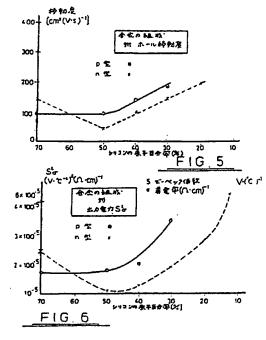
第1回はこの発明の一変態態様による一対の D ー n 結合を有する態型装置を示す戦略因、第2回はこの発明の他の実態態様による複数個の D ー n 結合を有する熱電装置を示す似略因、第3回はこの発明による合金における船の機変と熱伝導率と



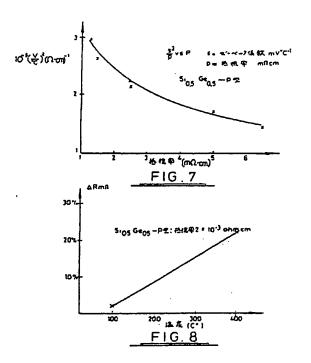
ザ コニバーシテル コート オブサ ユニバーシティ オブ グラスコウ



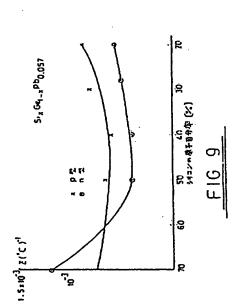
サコニバーシティ コート かず ユニバーシティ わご グラスゴウ



サ コンバーシティ コート オブ ザ ユニバーシティ オブ クラスプウ



ザ コッパーシティ コート オブ・ザ コニバーシティ オブ グラスゴウ



ザ ユニバーシティ コート オブ・ザ ユニバーシティ オブ グラスゴウ

手統補正 (6元)

昭和61年1月14日

特許庁長官 宇賀 遊郎 殿

1. 事件の表示

昭和60年特許順第276672号

2. 発明の名称

熱電合金ならびにこれを用いた 熱理半導体材料および熱理装置

3. 補正をする者

事件との関係 特許出版人

ザ ユニパーシティ コート オブ ザ ユニパーシティ

オプ グラスゴウ

4. 代 理 人

〒105 東京都港区西新橋1-18-14 小里会館

信和法律特許事務所 (7134) 弁理士 芦 田 直 電話03(508)7763 . (580)5617

5. 補正の対象

図面(第1~9図)、優先権証明書および同訳文

- 6、補正の内容
- (1) 図面(第1~9図)を別紙のとおり補正します。
- (2) 優先権証明書および四訳文を別紙の通り差出します。
- 7. 蒸付霉類
- (1) 図面(第1~9図)

各 1 通

(2) 優先権証明許および周訳文

各 1 逝式

